

ep350386/pn  
jp02059541/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
ACCESSION NUMBER: 1990-010119 [02] WPINDEX  
DOC. NO. CPI: C1990-004385  
TITLE: New alkenyl-benzylidene-malonate ester(s) - useful as  
sunscreen agents.  
DERWENT CLASS: D21 E14  
INVENTOR(S): FORESTIER, S; LANG, G; RICHARD, H  
PATENT ASSIGNEE(S): (OREA) L'OREAL SA  
COUNTRY COUNT: 17  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 350386	A	19900110	(199002)*	FR	12		<--
R: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE							
LU 87271	A	19900207	(199011)				
BR 8903372	A	19900213	(199012)				
JP 02059541	A	19900228	(199015)				
AU 8937935	A	19900111	(199017)				
EP 350386	B	19920408	(199215)		13		<--
R: AT BE CH DE FR GB GR IT LI NL SE							
DE 68901162	E	19920514	(199221)			C07C069-618	
US 5175340	A	19921229	(199303)		7	C07C069-76	
JP 2781415	B2	19980730	(199835)		8	C07C069-618	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 350386	A	EP 1989-401906	19890704
JP 02059541	A	JP 1989-174336	19890707
EP 350386	B	EP 1989-401906	19890704
DE 68901162	E	DE 1989-601162	19890704
		EP 1989-401906	19890704
US 5175340	A	US 1989-375820	19890705
JP 2781415	B2	JP 1989-174336	19890707

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
DE 68901162	E Based on	EP 350386
JP 2781415	B2 Previous Publ.	JP 02059541

PRIORITY APPLN. INFO: LU 1988-87271 19880708  
REFERENCE PATENTS: 1.Jnl.Ref; EP 100651; FR 2019952; FR 2515662; GB 1037169  
INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07C069-618; C07C069-76  
SECONDARY: A61K007-06; A61K007-42; C07C069-61; C07C069-732;  
C07C069-734; C07F007-18; C09K003-00

BASIC ABSTRACT:

EP 350386 A UPAB: 19930928  
Benzylidene-malonate derivs. of formula (I) are new, In (I), R1 and R2 =

H, OH, OSiMe<sub>3</sub>, 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy, or (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CR<sub>4</sub> =CH<sub>2</sub>, provided that one is (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>CR<sub>4</sub>=CH<sub>2</sub>, p = 1-10, R<sub>4</sub> = H, or 1-4C alkyl, R<sub>3</sub> = H, 1-6C alkyl or 1-6C alkoxy, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> = 1-8C alkyl.

Specifically claimed are 8 cpds: (I) including diethyl (3-allyl-4-methoxy benzylidene) malonate (Ia).

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as sunscreen agents in cosmetic compsns. They have good UV filtering properties over a broad wavelength range (280-360mm) are oil-soluble have good chemical and photochemical stability, and are nontoxic and non-irritant.

0/3

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB; DCN

MANUAL CODES: CPI: D08-B09A; D09-E; E05-E01; E10-E02A; E10-E02C;  
E10-G02A

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-59541

⑪ Int. Cl. 5

C 07 C 69/618  
 A 61 K 7/06  
 7/42  
 C 07 C 69/732  
 69/734  
 C 09 K 3/00

識別記号

Z  
 Z  
 1 0 4

8018-4H  
 8314-4C  
 6971-4C  
 6917-4H  
 6917-4H  
 7537-4H

⑬ 公開 平成2年(1990)2月28日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全9頁)

⑭ 発明の名称 紫外線吸収剤

⑮ 特願 平1-174336

⑯ 出願 平1(1989)7月7日

優先権主張 ⑰ 1988年7月8日 ⑯ ルクセンブルグ(LU) ⑯ 87271

⑰ 発明者 スルジュ フオレスティ フランス国クライエースイユ, アレ フエルディナン ブ  
 イエール イソン, 16  
 ⑰ 発明者 ジエラール ラング フランス国サン-グラテイン, アブニユ ラクール, 44  
 ⑰ 発明者 エルベ リシャール フランス国パリ, リュ ドウ エルミタージュ, 48  
 ⑯ 出願人 ローレ アル フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14  
 ⑯ 代理人 弁理士 浅村皓 外2名

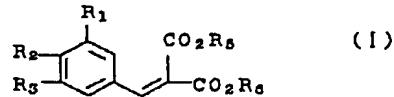
## 明細書

## 1. 発明の名称

紫外線吸収剤

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式



〔式中、

R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は水素原子、ヒドロキシル基、トリメチルシロキシ基、直鎖または分枝鎖 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> のアルキル基、直鎖または分枝鎖 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> アルコキシ基または -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>4</sub>) = CH<sub>2</sub> 基 (前式中 p は 1 ~ 10 の、好ましくは 1 ~ 4 の整数であり、そして R<sub>4</sub> は水素原子あるいは直鎖または分枝鎖 C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> のアルキル基を表わす) を表わし、2 つの基 R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> の 1 つは残基 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>4</sub>) = CH<sub>2</sub> を表わし、

R<sub>3</sub> は水素原子、直鎖または分枝鎖 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> のア

ルキル基あるいは直鎖または分枝鎖 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> のアルコキシ基を表わし、

R<sub>5</sub> と R<sub>6</sub> は同一または異なり、直鎖または分枝鎖 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> のアルキル基を表わす。〕

のベンザルマロナートの不飽和誘導体。

(2) ジエチル 3 - アリル - 4 - ヒドロキシ - ベンザルマロナート、ジエチル 3 - アリル - 4 - メトキシ - ベンザルマロナート、ジエチル 3 - メタリル - 4 - メトキシ - ベンザルマロナート、ジエチル 4 - アリル - ベンザルマロナート、ジエチル 4 - メタリル - ベンザルマロナート、ジエチル 3 - アリル - 4, 5 - ジメトキシ - ベンザルマロナート、ジエチル 3 - アリル - 4 - プロトキシ - 5 - メトキシ - ベンザルマロナート、ジ - (2 - エチルヘキシル) 3 - アリル - 4, 5 - ジメトキシ - ベンザルマロナートの中から選択される、請求項(1) 記載の化合物。

(3) 少なくとも 1 つの脂肪相を含む化粧品として許容される基剤の中に少なくとも 1 種の請求項(1) 記載の式(I) の化合物の有効量を含有する化粧品

組成物。

(4) ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロナート、ジエチル3-アリル-4-メトキシベンザルマロナート、ジエチル3-メタリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート、ジエチル4-アリル-ベンザルマロナート、ジエチル4-メタリル-ベンザルマロナート、ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート、ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロナート、ジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナートの中から選択される少なくとも1種の化合物を化合物(I)として含有する、請求項(3)記載の化粧品組成物。

(5) 油性または油-アルコール性ローション、油-アルコール性、アルコール性または水-アルコール性エマルション、ゲル、固形ステイクまたはエアゾールの形をする、請求項(3)または(4)記載の化粧品組成物。

(6) さらに増粘剤、軟化剤、加湿剤、界面活性剤、または(4)記載の化粧品組成物。

(1) 毛髪用組成物、化粧品または皮膚の手入れまたは手当て用組成物により構成されかつ0.25~3重量%の式(I)の化合物を含有し、有色または無色の化粧品組成物の形をする、請求項(3)または(4)記載の化粧品組成物。

(2) 少なくとも1種の、請求項(1)または(2)に記載の式(I)の化合物の有効量をその組成物に混入することから成る、紫外線に対して化粧品組成物を保護する方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なベンザルマロナートの油溶性不飽和誘導体に關し、そしてまた日光に対する人間の皮膚および毛髪の保護のため、並びに感光性成分を含有する化粧品組成物の安定化のために紫外線吸収剤として化粧品分野における前記化合物の使用に關する。

波長280nm~400nmの光線が人間の皮膚の日焼けを許すことおよび280~<sup>320</sup>nmの波長の光線(UV-Bの名称で知られている)はプロ

保存剤、消泡剤、香料、油、ろう、ラノリン、低級の一価アルコールおよび多価アルコール、噴射剤、染料および顔料の中から選択される化粧品添加剤を含有する、請求項(5)記載の化粧品組成物。

(7) 皮膚を保護する組成物を構成しつつ0.25~3重量%の式(I)の化合物を含有する、請求項(3)~(6)のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

(8) 0.5~1.5重量%の式(I)の化合物を含有し、日焼け防止組成物の形をする、請求項(3)~(6)のいずれか1項に記載の化粧品組成物。

(9) さらにUV-Bおよび/またはUV-A線の遮光剤を含有する、請求項(8)記載の日焼け止め化粧品組成物。

(10) シャンプー剤、リンス用ローション、ゲルまたはエマルション、整髪またはトリートメント用ローションまたはゲル、ブラッシングまたはセット用ローションまたはゲル、ヘアスプレー、バーマント、脱色または染色用組成物の形をとりかつ0.25~3重量%の式(I)の化合物を含有し、毛髪上に適用されることを目的とする、請求項(3)

ンズ肌焼けの展開を防げることのある皮膚の紅斑と火傷を起すこととは知られている。

同様に皮膚の褐色の日焼けを起させる、波長320~400nmの光線UV-Aは、特に日光に敏感な皮膚または連続的に日光に露出される皮膚の場合に、皮膚の変質をもたらし得ることが知られている。UV-A線は特に皮膚の弾力性の喪失および早過ぎる老化に導く皺の出現を引き起す。それらは紅斑症の反応の発現を促進するかまたはある人の場合にはこの反応を増大させ、そして光中毒または光アレルギー反応の原因にさえなり得る。

それ故UV-A線とUV-B線を同時に遮光できるために広い範囲に亘つて紫外線を吸収する化合物を自由に使えることは有利なことである。

また他方で、化粧品の配合に入る成分は光線に対して十分な安定性を必らずしも有しないこと、およびそれらは光線の作用の下に分解することが知られている。

その結果、紫外線を遮光することのでき、そしてその上良好な安定性および化粧品に使用される

媒体に、特に油および脂肪に、十分な溶解度を示すにちがいない化合物を前記の配合に導入することが望ましい。

また毛髪にも特に脱色または色合いの変化を避けるために光化学分解に対する良好な保護を保証することが望ましい。

そのような理由で出願人はその研究の過程で意外にもある種のベンザルマロナート不饱和油溶性誘導体が280~360 nmに亘る波長の広い範囲で良好な遮光特性を示すことを見出した。その良好な遮光特性のはかに、新規なベンザルマロナート不饱和油溶性誘導体は化学的および光化学的に優れた安定性を示し、また毒性も刺激性もなくかつ皮膚に関して完全に無害である利点を有する。

それらはまた優れた油溶性を示し、このことはそれらを化粧品に使用される脂肪基剤の中に、そして特に人間の皮膚を紫外線に対して保護する目的の組成物中に、またさらに特別に日焼け防止用組成物の中に使用可能にする。

本発明はそれ故次式のベンザルマロナートの新

直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルコキシ基の中で、メトキシ、エトキシ、ロープロポキシ、イソプロポキシ、ローブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ローアミロキシ、イソアミロキシ、ネオペントキシおよびローヘキシロキシの各基を例として挙げることができる。

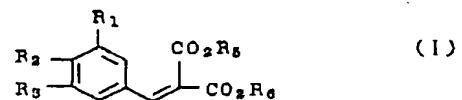
直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基の中で、特にメチル、エチル、ロープロピル、イソプロピル、ローブチル、イソブチル、t-ブチル、ローアミル、イソアミル、ネオペンチルおよびローヘキシルの各基を、またC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基の中で前記の基並びにローヘプチル、ローオクチルおよび2-エチルヘキシルの各基を例として挙げることができる。

式(I)の本発明に好ましい化合物の中で次の化合物を挙げることができる。

-ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロナート

-ジエチル3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート

規な油溶性不饱和誘導体を対象とする。



式中、

R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は水素原子、ヒドロキシル基、トリメチルシロキシ基、直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基、直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルコキシ基または-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>4</sub>)=CH<sub>2</sub>基(前式中pは1~10の、好ましくは1~4の整数であり、そしてR<sub>4</sub>は水素原子あるいは直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基を表わす)を表わし、2つの基R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>の1つは残基-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>4</sub>)=CH<sub>2</sub>を表わす。

R<sub>3</sub>は水素原子、直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基あるいは直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルコキシ基を表わす。

R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>は同一または異なり、直鎖または枝分れのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基を表わす。

-ジエチル3-メタリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート

-ジエチル4-アリル-ベンザルマロナート

-ジエチル4-メタリル-ベンザルマロナート

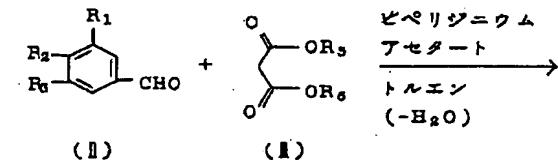
-ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート

-ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロナート

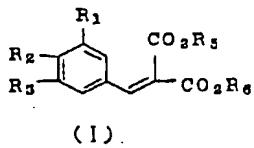
-ジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-

4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート

本発明による式(I)の化合物はクネーフエナーゲルの反応により製造される。すなわち、トルエン中で触媒としてビペリジニウムアセタートの存在で芳香族アルデヒド(II)と式(II)のマロン酸ジエステルとの縮合により製造される。水は共沸法により除去される。反応式は次のようである。



---

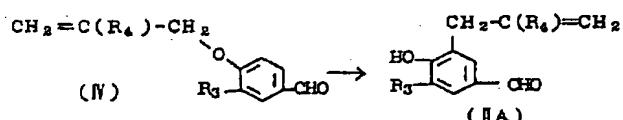


$R_1, R_2, R_3, R_5$  および  $R_6$  は式 (I) のため前記に示された意味を有する。

生成物は再結晶され、蒸留されまたはカラム上のクロマトグラフィにより分離される。既知の化合物である式(II)のアルデヒドは次の方法により得ることができる。

## 第1の方法

式 (II) のアルデヒドにおいて、 $R_1$  は  $-(CH_2)_p-$   
 $C(R_4) = CH_3$  (式中  $p = 1$ ) の残基を表わし、  
 $R_2$  はヒドロキシル基を表わし、そして  $R_3$  は前記  
の意味を有する式 (II A) のアルデヒドは次の反応  
式に従つて式 (IV) のアルデヒドからクライゼンの  
転位により得ることができる。



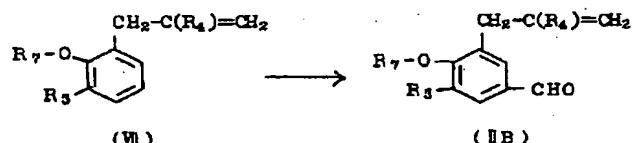
ことができる。式(V)の化合物において、Xはハロゲン原子、好ましくは塩素または臭素の原子を表わす。

## 第2の方法

式 (II) において、 $R_1$  は  $-(CH_2)_p-C(R_4)$  =  $CH_2$  (式中  $p = 1$ ) 残基を表わし、 $R_2$  は  $C_1-C_8$  のアルコキシ基を表わし、そして  $R_3$  は前記の意味を有するものに相当する式 (II B) のアルデヒドは下記の 2 つの経路の 1 つに従えば得ることができる。

## 第1の径路

次の反応式に従つて式(VII)のアエノールエーテルのホルミル化による。

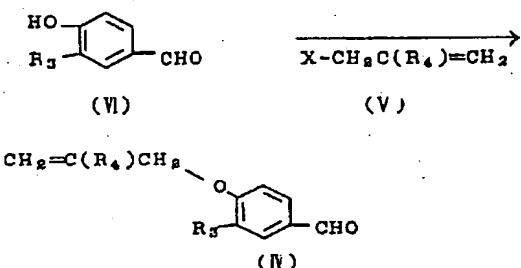


$R_7$  は  $C_1-C_6$  のアルキル基を表わし、 $R_5$  は前述の意味を有する。

この反応は、例えは、VILSMEIER と HAACK

この転位は TARRELL (Organic Reactions, vol. 2, John Wiley, New York, 1944, p. 1) に記載の条件で、式 (IV) の化合物を、熱合により  
溶媒の存在で、約 170 °C 以上に加熱することにより実現されることができる。

式 (N) のアルデヒドは式 (V) のアルケニルヘロゲン化物の式 (VI) のアルデヒドへの反応により得ることができる。



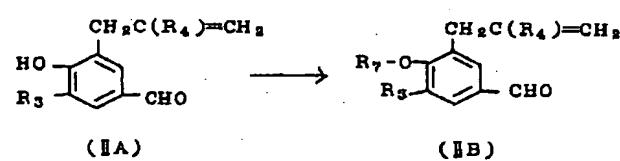
この反応は浴媒中で塩基の存在、例えば、ジメチルホルムアミド中でアルカリ金属炭酸塩の存在で、室温を浴媒の沸点との間で実現される。式(VII)のアルデヒドは既知の方法に従つて製造する。

(Ber., 60, p 119, 1927) に従つてオキシ塩化リンの二置換ホルムアミドへの作用により形成される錯体の式 (V) の化合物への付加につて実現される。

フェノールエーテル (VII) は既知の方法に従つて  
製造することができる。

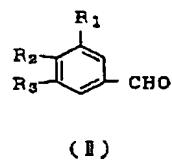
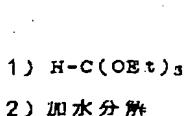
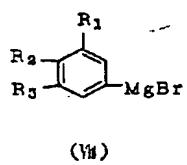
第2回 程路

第1の方法により得られる式(IIA)の化合物を  
 $C_1-C_6$ のアルキルのハロゲン化物またはスルフア  
 ートと塩基の存在で(例えば、アルカリ金属炭酸  
 塩の存在で)ジメチルホルムアミドのような溶媒  
 中か、あるいはアルカリ金属水酸化物の存在で  
 1,2-ジメトキシエタン中で、反応させること  
 により次の反応式に従つて式(IIB)の化合物に交  
 換させることができる。



## 第3の方法

式(II)のアルデヒドにおいてR<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>は残基-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>4</sub>)=CH<sub>2</sub>を表わし、そしてR<sub>3</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>のアルキル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>のアルコキシ基を表わすものは同様にエチルオルトホルミアートの式(VII)のフェニルマグネシウム臭化物との反応と、それに続く生成したアセタールの加水分解により得ることができる。



この反応は QUELET ( C. R. Acad. Sci. vol. 182, p 1285, および Bull. Soc. Chim. Fr. vol. 45, p 267 ) により記述された条件で、例えば、エチルエーテル、ジオキサン、または 1,2-ジメトキシエタンのような不活性溶媒中で、室温と溶媒の沸点との間の温度において実現することができる。式(II)および(VII)の化

て、少なくとも1つの脂肪相を含む化粧品に許容される基剤の中に含まれる少なくとも1種の式(II)の化合物の有効量を皮膚または毛髪の上に適用することから成る方法を対象とする。

「敏感になつた毛髪」とはパーマネントウェーブ、染色または脱色の処理を受けた髪の毛を意味する。

本発明はまた少なくとも1種の前記式(II)のベンザルマロナート誘導体の有効量を含有する有色または無色の日光に対して安定な化粧品組成物を対象とする。

本発明による化粧品組成物は紫外線に対して人間の表皮を保護する目的の組成物として使用される場合には、その化粧品組成物はこの種の組成物のために最も広く慣用されている形態をとることができる。それは特に油性または油-アルコール性ローション、クリームまたは乳液のようないエマルジョン、油-アルコール性、アルコール性または水アルコール性のゲル、固形スティックの形をとることができ、あるいはエアゾールに調製され

る。化合物において、置換基R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>の1つは-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(R<sub>4</sub>)=CH<sub>2</sub>基を表わし (R<sub>4</sub>とpは前記と同じ意味を有する)、そして他方は水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>のアルキル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>のアルコキシ基を表わし、またR<sub>3</sub>は水素原子、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>のアルキル基またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>のアルコキシ基を表わす。

その油溶性のために、前記の式(II)のベンザルマロナートの不飽和誘導体は少なくとも1つの脂肪相を含む慣用の化粧品用基剤の中に均一に分配されるので、皮膚または毛髪の上に適用されると有効な保護膜を構成することができる。

本発明はそれ故また少なくとも1つの脂肪相を含む化粧品に許容される基剤の中に少なくとも1種の前記式(II)のベンザルマロナート不飽和誘導体の有効量を含有する化粧品組成物を対象とする。

本発明の化粧品組成物は人間の表皮または毛髪の保護用組成物または日焼け防止用組成物として役立つことができる。

本発明はまた皮膚および自然の毛髪または日光に対して敏感になつた毛髪を保護する方法であつ

ることができる。

それはこの種の組成物の中に慣用される化粧品添加剤、例えば、増粘剤、軟化剤、加湿剤、界面活性剤、保存剤、消泡剤、香料、油、ろう、ラノリン、噴射剤、染料および/または顔料(組成物自身または皮膚を着色させる機能を有する)、またはすべてその他の化粧品に慣用されている添加剤を含むことができる。

式(II)の化合物は、人間の表皮を保護する化粧品組成物の全重量に対して0.25~5重量%の割合に存在する。

可溶化の溶媒として、油、ろうおよび一般的にすべての脂肪性物質、一価アルコールまたは多価アルコールまたはそれらの混合物を使用することができる。特に好ましい一価アルコールまたは多価アルコールはエタノール、イソプロパノール、ブロピレングリコール、グリセリンおよびソルビトールである。

本発明の一実施態様は、式(II)の化合物に加えて脂肪アルコール、脂肪酸エステルそして特に脂

脂肪酸トリグリセリド、脂肪酸、ラノリン、天然または合成の油またはろう、および乳化剤を水の存在で含む保湿クリームまたは乳液の形のエマルションである。

他の1つの実施態様は、天然または合成の油とろう、ラノリン、および脂肪酸エステル、特に脂肪酸トリグリセリドを基剤とするローション、低級アルコール（例えば、エタノール）またはグリコール（例えば、プロピレングリコール）および／または多価アルコール（例えば、グリセリン）と、油、ろうおよび脂肪酸エステル（例えば、脂肪酸トリグリセリド）を基剤とする油-アルコール性ローションから構成される。

本発明の化粧品組成物はまた1種または数種の低級アルコールまたは多価アルコール（例えば、エタノール、プロピレングリコールまたはグリセリン）と増粘剤（例えば、シリカ）を含むアルコール性ゲルであることもできる。油-アルコール性ゲルはそのほか天然または合成の油またはろうを含んでいる。

ス用ローション、ゲルまたはエマルション（シャンプー洗いの前または後に、染色または脱色の前または後に、パーマメントウェーブの前または後に適用するための）、整髪またはトリートメント用ローションまたはゲル、ブラッシングまたはセット用ローションまたはゲル、ヘアスプレー、パーマメント、染色または脱色用組成物の形をとることができる。この組成物は本発明の化合物のほかにこの種の組成物の中に使用される広範な添加剤、例えば、界面活性剤、増粘剤、ポリマー、軟化剤、保存剤、泡安定剤、電解質、有機溶媒、シリコーン防導体、油、ろう、抗脂肪剤、染料および／または顔料（組成物自身または毛髪を着色させる役目を持つ）、または髪の領域において慣用されるすべてその他の成分を含有することができる。

それは0.25～3重量%の式(I)の化合物を含有する。

本発明のまた対象となるものは紫外線に対する保護剤として少なくとも1種の式(I)の化合物を

固体ステイックは天然または合成のろうおよび油、脂肪アルコール、脂肪酸エステル、ラノリンおよびその他の脂肪性物質から構成されている。

エアゾールに調製されている組成物の場合には、慣用の噴射剤、例えば、アルカン、フルオロアルカンおよびクロロフルオロアルカンが使用される。

本発明はまた少なくとも1種の式(I)の化合物を含みかつその他のUV-Bおよび／またはUV-A遮光剤を含有することのできる日焼け止め用化粧品組成物を対象とする。

その場合に、日焼け止め組成物中に存在する遮光剤の総量、すなわち、式(I)の化合物および場合によりその他の遮光剤の総量は日焼け止め組成物の全重量に関して0.5～1.5重量%である。

これらの日焼け止め組成物は人間の表皮の保護用組成物のため前記に示されたいろいろな形態をとる。

本発明による化粧品組成物が自然のまたは敏感にされた毛髪を紫外線から保護することを目的とする場合には、この組成物はシャンプー剤、リン

含む化粧品組成物であつて、毛髪用組成物（例えば、ヘアスプレー、場合によりトリートメント用または髪のもつれをほぐすヘアセットローション、染色シャンプー剤、髪用染色組成物）、メーキャップ用製品（例えば、マニキュア液、表皮のトリートメント用クリームおよび油、ファンデーション、桜口紅、皮膚の手当て用組成物、例えば、浴用油またはクリーム）から成る組成物、並びにその成分のために貯蔵の間に光に対する安定性の問題を示すことのあるすべてその他の化粧品組成物である。

前記組成物は0.25～3重量%の式(I)の化合物を含有する。

本発明はまた対象となるものは紫外線に対して化粧品組成物を保護する方法であつて、その方法は少なくとも1種の式(I)の化合物の有効量をこれらの組成物に混入することから成る。

本発明は次に実施例によりさらによく説明されるが、しかしこれにより限定されない。

製造の例実施例 1ジエチル 3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナート

一般式(I)において  $R_1$  は基- $CH_2-CH=CH_2$  を表わし、 $R_2$  は基- $OCH_3$  を表わし、 $R_3$  は水素原子を表わし、そして  $R_5$  と  $R_6$  は基- $C_2H_5$  を表わす化合物の製造

第1の段階3-アリル-4-メトキシ-ベンズアルデヒドの製造第1の方法

50g (0.308モル) の4-アリルオキシベンズアルデヒドを窒素下に攪拌しながら220°Cに4時間加熱する。その後冷却された反応混合物をジクロロメタン中に再び取つてから、5Nソーダ液で抽出する。水相を6N塩酸で酸性にしてからジクロロメタンで抽出する。有機相を乾燥させてから、浴媒を蒸発させると暗褐色の油を得る。減圧蒸留の後、 $EB = 138-140^\circ\text{C}$  (106Pa

導入する。38°Cに4時間放置する。その反応混合物を氷水に注入してから、ジクロロメタンで抽出する。有機相を水で洗つてから乾燥させる。浴媒を蒸発させてから減圧蒸留した後、5000Paにおいて110°Cの留分の2-アリルアニソール(無色の液体、4.6g、収率42%)を回収する。

500mLの反応器中に、N,N-ジメチルホルムアミド(7.5mL、0.98モル)を入れ、全体を約5°Cに冷しづらがら、オキシ塩化リン(2.6mL、0.28モル)を加える。その混合物を10°Cに1時間保つてから、前記の誘導体(4.15g、0.28モル)を1滴づつ導入する。温度を次第に上げて1時間で100°Cにしてから、反応混合物をこの温度に10時間保つ。冷却した混合物を氷水に注入してから、ジイソプロピルエーテルで抽出する。有機相を水で洗い、硫酸ナトリウム上で乾燥し、濾過してから浴媒を蒸発させると褐色の生成物(3.1g)を得る。それをシリカ60の上のクロマトグラフィー(溶離液:トルエン/ヘキサン50:50)により精製すると、第1の方法

において)の留分(1.5g、収率30%)の3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンズアルデヒド(白色粉末、 $PI = 66^\circ\text{C}$ )を採取する。

前記の誘導体(14.5g、0.089モル)、3.0mLのN,N-ジメチルホルムアミド、13.6g (0.098モル)の無水炭酸カリウムおよび1.1mL (0.178モル)のヨウ化メチルを順次仕込む。その全部を60-70°Cに3時間保つ。その反応混合物を氷水の中に注ぎ、それからその全體をジイソプロピルエーテルで抽出する。有機相を硫酸ナトリウムの上で乾燥させ、濾過してから浴媒を蒸発させると3-アリル-4-メトキシベンズアルデヒド(淡黄色の油、13.6g、収率87%)を得る。

第2の方法

5Lの反応器中に、2-アリルフェノール(100g、0.75モル)、2Lの乾いたN,N-ジメチルホルムアミドおよび無水炭酸カリウム(206g、1.49モル)を順次仕込む。室温でヨウ化メチル(9.2mL、1.49モル)を1滴づつ

により滴られたものと同じ3-アリル-4-メトキシ-ベンズアルデヒドの留分(4.5g)を与える。

第2の段階ジエチル 3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナートの製造

前記の誘導体(10g、0.057モル)、ジエチルマロナート(9.09g、0.057モル)、トルエン(15mL)、酢酸(0.36mL)およびビペリシン(0.68mL)の混合物をDean Starkと共に窒素下で逐流加熱する。5時間の加熱の後、1Lの水を収集した。冷却の後、トルエン相を水で洗い、それを乾燥させてから浴媒を蒸発させる。結晶するオレンジ色の油を得る。それをジイソプロピルエーテル中で歯炭で処理しながら再結晶させる。3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロナートの白色結晶(12.7g、収率70%)を得る。これは次の特性を有していた。

- 融点: 69°C

- RMN 1H(CDCl<sub>3</sub>) スペクトル: スペクトルは期

待された構造に一致する。

- UV スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm}$   
 $\epsilon = 24450$

- 元素分析

計算値 : C 67.91 ; H 6.97 ; O 25.13  
 測定値 : C 68.04 ; H 6.89 ; O 25.23

実施例 2

ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナートの製造

式(I)において  $R_1$  は基- $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$  を表わし、 $R_2$  と  $R_3$  は基- $\text{OCH}_3$  を表わし、そして  $R_5$  と  $R_6$  は基- $\text{C}_2\text{H}_5$  を表わす化合物の製造。

第1の段階

4-アリルオキシ-3-メトキシ-ベンズアルデヒド (62.5 g, 0.325 モル) を 180°C に 6 時間 30 分 搅拌下に保つ。冷却させる。褐色の固体をジクロロメタン中に回収し、5% のソーダ液で抽出する。その水相を 3 N 塩酸で酸性する。得られた固体を離別してから、エタノール/水 40:60 の混合物中で再結晶させる。3-アリ

直流水下に 7 時間加熱する。冷却の後、トルエン相を水で洗い、それを乾燥させてから溶媒を蒸発させる。得られた淡オレンジ色の油 (24.5 g, 収率 9.6%) をジイソプロピルエーテル/ヘキサン 50:50 の混合液中で再結晶させると 3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナートの白色結晶 (14.2 g, 収率 56%) を与える。これは次の特性を有していた。

- 触点 : 43 - 44°C  
 - RMN 1H ( $\text{CDCl}_3$ ) スペクトル : スペクトルは期待された構造式に一致する。

- UV スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$   
 $\epsilon = 15700$   
 $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$   
 $\epsilon = 12830$

- 元素分析

計算値 : C 65.50 ; H 6.94 ; O 27.55  
 測定値 : C 65.33 ; H 6.91 ; O 27.78

実施例 3

ル-4-ヒドロキシ-5-メトキシ-ベンザルデヒド (淡ベージュ色の粉末、62.5 g, 収率 71%、触点 83 - 84°C) を得る。

第2の段階

反応器の中に前記誘導体 (34 g, 0.18 モル)、ジメチルホルムアミド (500 mL)、炭酸カリウム (49 g, 0.35 モル) およびヨウ化メチル (50 g, 0.35 モル) を順次導入する。40°C の温度に 3 時間維持する。反応混合物を氷水に投入してから、生成した油をジクロロメタンにより抽出する。洗浄、乾燥および溶媒の蒸発の後、淡褐色の油を得る。これをシリカ60 の床を通過させると 3-アリル-4,5-ジメトキシベンズアルデヒドの淡黄色の油 (34.3 g, 収率 92%) を与える。

第3の段階

前記誘導体 (15 g, 0.073 モル)、ジエチルマロナート (11.7 g, 0.073 モル)、トルエン (18 mL)、酢酸 (0.46 mL) およびビペリジン (0.87 mL) の混合物を Dean Stark と共に

ジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート

一般式(I)において  $R_1$  は基- $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$  を表わし、 $R_2$  と  $R_3$  は基- $\text{OCH}_3$  を表わし、そして  $R_5$  と  $R_6$  は基- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$  を表わす化合物の製造。

3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンズアルデヒド (10.3 g, 0.05 モル)、ジ-(2-エチルヘキシル)マロナート (16.4 g, 0.05 モル)、トルエン (20 mL)、酢酸 (0.41 mL) およびビペリジン (0.77 mL) の混合物を Dean Stark と共に還流加熱する。冷却、トルエン相の水洗い、乾燥および溶媒の蒸発の後、オレンジ色の油を得る。これをシリカ60 のカラム上でのクロマトグラフィ (溶媒液 : ヘキサン/酢酸エチル 90:10) により精製するとジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロナート (無色結晶、15 g, 収率 64%) を与え、これは次の特性を有していた。

- RMN 1H ( $\text{CDCl}_3$ ) スペクトル : 期待された構造

式に一致する。

- UV スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$
- "      = 15550
- $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$
- (肩)
- "      = 13430

- 元素分析 :

計算値 : C 72.06 ; H 9.36 ; O 18.58  
測定値 : C 72.09 ; H 9.44 ; O 18.69

#### 実施例 4

ジエチル 3 - アリル - 4 - プトキシ - 5 - メトキシベンザルマロナート

一般式 (I) において  $R_1$  は基 -  $\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$  を表わし、 $R_2$  は基 -  $\text{OC}_6\text{H}_5$  を表わし、 $R_3$  は基 -  $\text{OCH}_3$  を表わし、そして  $R_5$  と  $R_6$  は基 -  $\text{C}_2\text{H}_5$  を表わす化合物の製造。

#### 第 1 の段階

3 - アリル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メトキシ - ベンズアルデヒド (10.258 g, 0.053 モル)、ジメチルホルムアルデヒド (15.0 ml)、炭酸カリ

- UV スペクトル ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$
- "      = 15500
- $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$
- (肩)
- "      = 13530

- 元素分析 :

計算値 : C 67.67 ; H 7.74 ; O 24.58  
測定値 : C 67.87 ; H 7.83 ; O 24.44

#### 適用の例

##### 例 A - 日焼け止め油

次の製品を物質により 40 - 45 °C に加熱しながら混合して均一化する。

- カカオ脂   2.5 g
- 実施例 2 の化合物                             1.5 g
- プチルヒドロキシアニソール                 0.05 g
- 香料  必要量
- 植物油  十分量

##### 例 B - 日焼け止め油

- ラノリン   2.5 g

リウム (8.298 g, 0.06 モル) および 1 - プロモブタン (8.228 g, 0.06 モル) の混合物を 40 - 45 °C に 3 時間維持する。その反応混合物を氷水に投入し、生成した油をジクロロメタンにより抽出する。水洗い、乾燥および溶媒の蒸発の後、褐色の油を得て、これをシリカガルの床の上を通過させると 3 - アリル - 4 - プトキシ - 5 - メトキシ - ベンズアルデヒドの淡黄色の油 (13 g, 収率 91%) を与える。

#### 第 2 の段階

前記誘導体 (10.2 g, 0.041 モル)、ジエチルマロナート (7 g, 0.041 モル)、トルエン (12 ml)、酢酸 (0.26 ml) およびビペリシン (0.49 ml) の混合物を Dean Stark と共に 7 時間磁流加熱する。実施例と同じ方法で、ジエチル 3 - アリル - 4 - プトキシ - 5 - メトキシ - ベンズアルマロナート (無色の油, 10 g, 収率 67%) を得る。これは次の特性を有していた。

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) スペクトル : スペクトルは期待された構造に一致する。

- 実施例 1 の化合物                             3 g
- プチルヒドロキシアニソール                 0.05 g
- 香料  必要量
- $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$  の油のトリグリセリド  十分量

100 g

##### 例 C - 油 - アルコール性日焼け止めローション

- ラノリン   2.5 g
- $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$  の油のトリグリセリド         40 g
- 香料  必要量
- 実施例 1 の化合物                             2 g
- プチルヒドロキシトルエン                 0.05 g
- 96° アルコール  十分量                     100 g

代理人 沢村 路

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)1月14日

【公開番号】特開平2-59541

【公開日】平成2年(1990)2月28日

【年通号数】公開特許公報2-596

【出願番号】特願平1-174336

【国際特許分類第6版】

C07C 69/618

A61K 7/06

7/42

C07C 69/732

69/734

C09K 3/00 104

[F I ]

C07C 69/618 9546-4H

A61K 7/06 8615-4C

7/42 9284-4C

C07C 69/732 Z 9546-4H

69/734 Z 9546-4H

C09K 3/00 104 9155-4H

## 手 続 補 正 書

平成8年2月5日

特許庁長官 印

## 1. 事件の表示

平成1年特許願第174336号

## 2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ロレアル

## 3. 代理人

居所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電話 (3211)3651 (代表者)  
氏名 (6669) 浅村皓

## 4. 補正により減少する請求項の数 8

## 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

## 6. 補正の内容 別紙のとおり

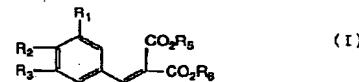
## 7.添付書類の目録

同時に審査請求書を提出しております。

(特許請求の範囲第5~12項を削除する)

## 12. 特許請求の範囲

## (1) 一般式



〔式中、

$R_1$  と  $R_2$  は水素原子、ヒドロキシル基、トリメチルシリコキシ基、直鎖または分枝鎖  $C_1$ ~ $C_6$  のアルキル基、直鎖または分枝鎖  $C_1$ ~ $C_6$  アルコキシ基または  $-(CH_2)_p-CO_2R$  ( $R$  =  $CH_3$  基(前式中  $p$  は1~10の、好ましくは1~4の整数であり、そして  $R$  は水素原子あるいは直鎖または分枝鎖  $C_1$ ~ $C_6$  のアルキル基を表わす)を表わし、2つの基  $R$  または  $R_2$  の1つは残基  $-(CH_2)_p-CO_2R$  =  $CH_3$  を表わし、

$R_3$  は水素原子、直鎖または分枝鎖  $C_1$ ~ $C_6$  のアルキル基あるいは直鎖または分枝鎖  $C_1$ ~ $C_6$  のアルコキシ基を表わし、

$R_4$  と  $R_5$  は同一または異なり、直鎖または分枝鎖  $C_1$ ~ $C_6$  のアルキル基を表わす。〕

のベンザルマロネートの不饱和誘導体。

(2) ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-メトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-メタリル-4-メトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル4-アリル-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロネート、ジ-2-エチルヘキシル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネートの中から選択される、請求項(1)記載の化合物。

(3) 少なくとも1つの脂肪酸を含む化粧品として許容される基剤の中に少なくとも61種の請求項(1)記載の式(1)の化合物の有効量を含有する化粧品組成物。

(4) ジエチル3-アリル-4-ヒドロキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-メトキシベンザルマロネート、ジエチル3-メタリル-4-メトキ

シ・ベンザルマロネート、ジエチル4-アリル-ベンザルマロネート、ジエチル4-メタリル-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネート、ジエチル3-アリル-4-ブトキシ-5-メトキシ-ベンザルマロネート、ジ-(2-エチルヘキシル)3-アリル-4,5-ジメトキシ-ベンザルマロネートの中から選択される少なくとも1種の化合物を化合物(I)として含有する、請求項(3)記載の化粧品組成物。】